

AT-NO: JP02003229299A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003229299 A

TITLE: ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA TREATMENT DEVICE,
FILM

METHOD OF MANUFACTURED BY USING THE SAME, MANUFACTURING
FILM AND FILM MANUFACTURED BY THE SAME

PUBN-DATE: August 15, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
OISHI, KIIYOSHI	N/A
FUKUDA, KAZUHIRO	N/A
NISHIWAKI, AKIRA	N/A
MIZUNO, KO	N/A
KONDO, YOSHIKAZU	N/A
TODA, YOSHIRO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KONICA CORP	N/A

APPL-NO: JP2002029203

APPL-DATE: February 6, 2002

INT-CL (IPC): H05H001/24, C08J007/00 , C23C016/509 , H01L021/205

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an atmospheric pressure plasma treatment device capable of preventing an electrode from pollution and stably manufacturing a film, and to provide the film having stable quality and a manufacturing method of the same.

SOLUTION: For the atmospheric pressure plasma treatment device, forming the film on a surface of a base material by locating the base material between electrodes facing each other under an atmospheric pressure of under

the
pressure nearly the same as the atmospheric pressure, and by
generating a
discharge plasma by impressing a high frequency voltage between the
electrodes
under the atmosphere including reaction gas and inert gas. An
exchangeable
covering material is arranged at least on a part of the surface of
the
electrode.

COPYRIGHT: (C) 2003, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-229299
(P2003-229299A)

(43) 公開日 平成15年8月15日 (2003.8.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	7-71-1* (参考)
H 0 5 H 1/24		H 0 5 H 1/24	4 F 0 7 3
C 0 8 J 7/00	3 0 6	C 0 8 J 7/00	3 0 6 4 K 0 3 0
	C E R		C E R 5 F 0 4 5
	C E Z		C E Z
C 2 3 C 16/509		C 2 3 C 16/509	
審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-29203(P2002-29203)

(22) 出願日 平成14年2月6日 (2002.2.6)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社
東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 大石 清

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 福田 和浩

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 西脇 彰

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 大気圧プラズマ処理装置、該大気圧プラズマ処理装置を用いて製造した膜、製膜方法及び該製膜方法を用いて製造した膜

(57) 【要約】

【課題】 電極の汚れを防止し、安定して製膜を行うことができる大気圧プラズマ処理装置、製膜方法、さらに、安定した品質を有する膜を提供する。

【解決手段】 大気圧又は大気圧近傍の圧力下において、対向する電極間に基材を位置させ、さらに反応ガス及び不活性ガスを含有する気体を存在させて高周波電圧を前記電極間に印加することにより放電プラズマを発生させ、前記基材の表面に膜を形成する大気圧プラズマ処理装置において、前記電極の表面の少なくとも一部に交換可能な被覆物を設けたことを特徴とする大気圧プラズマ処理装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 大気圧又は大気圧近傍の圧力下において、対向する電極間に基材を位置させ、さらに反応ガス及び不活性ガスを含有する気体を存在させて高周波電圧を前記電極間に印加することにより放電プラズマを発生させ、前記基材の表面に膜を形成する大気圧プラズマ処理装置において、前記電極の表面の少なくとも一部に交換可能な被覆物を設けたことを特徴とする大気圧プラズマ処理装置。

【請求項2】 前記基材を前記対向する電極の一方の電極表面の少なくとも一部を覆うように位置させ、他方の電極表面の少なくとも一部に前記被覆物を設けたことを特徴とする請求項1に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【請求項3】 前記被覆物が耐熱性樹脂であることを特徴とする請求項1又は2に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【請求項4】 前記被覆物がポリイミドを含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【請求項5】 前記被覆物がフッ素系樹脂を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【請求項6】 前記被覆物の厚さが $1\mu\text{m}$ ～ $2000\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【請求項7】 前記被覆物を交換する被覆物交換手段を有し、前記被覆物交換手段は、前記被覆物を繰り出す手段と、前記被覆物を巻き取る手段と、を有することを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【請求項8】 前記被覆物と前記電極は粘着剤により接着されており、前記被覆物を剥がして交換することが可能であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【請求項9】 前記粘着剤はアクリル系もしくはシリコン系の化合物を含有することを特徴とする請求項8に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【請求項10】 請求項1～9のいずれか1項に記載の大気圧プラズマ処理装置を用いて製造した膜。

【請求項11】 大気圧又は大気圧近傍の圧力下において、対向する電極間に基材を位置させ、さらに反応ガス及び不活性ガスを含有する気体を存在させて高周波電圧を前記電極間に印加することにより放電プラズマを発生させ、前記基材の表面に膜を形成する製膜方法において、前記対向する電極の電極表面の少なくとも一部に交換可能な被覆物を設けることを特徴とする製膜方法。

【請求項12】 前記基材を前記対向する電極の一方の電極表面の少なくとも一部を覆うように位置させ、前記交換可能な被覆物を前記対向する電極の他方の電極表面の少なくとも一部を覆うようにすることを特徴とする請

求項11に記載の製膜方法。

【請求項13】 前記被覆物が耐熱性樹脂であることを特徴とする請求項11又は12に記載の製膜方法。

【請求項14】 前記被覆物がポリイミドを含有することを特徴とする請求項11～13のいずれか1項に記載の製膜方法。

【請求項15】 前記被覆物がフッ素系樹脂を含有することを特徴とする請求項11～14のいずれか1項に記載の製膜方法。

【請求項16】 前記被覆物の厚さが $1\mu\text{m}$ ～ $2000\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項11～15のいずれか1項に記載の製膜方法。

【請求項17】 前記被覆物を巻き取り方式で交換することを特徴とする請求項11～16のいずれか1項に記載の製膜方法。

【請求項18】 前記被覆物と前記電極は粘着剤により接着されており、前記被覆物を剥がして交換することを特徴とする請求項11～16のいずれか1項に記載の製膜方法。

【請求項19】 前記粘着剤はアクリル系もしくはシリコン系の化合物を含有することを特徴とする請求項18に記載の製膜方法。

【請求項20】 請求項11～19のいずれか1項に記載の製膜方法を用いて製造した膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、大気圧プラズマ処理装置、該大気圧プラズマ処理装置を用いて製造した膜、大気圧プラズマを用いた製膜方法及び該製膜方法を用いて製造した膜に関する。

【0002】

【従来の技術】一例に過ぎないが、LSI、半導体、表示デバイス、磁気記録デバイス、光電変換デバイス、ジョセフソンデバイス、太陽電池、光熱変換デバイス等の各種製品には、基材上に高機能性の膜を設けた材料が多数用いられている。

【0003】これら高機能性の膜とは、例えば、電極膜、誘電体保護膜、半導体膜、透明導電膜、エレクトロクロミック膜、蛍光膜、超伝導膜、誘電体膜、太陽電池膜、反射防止膜、耐摩耗性膜、光学干渉膜、反射膜、帯電防止膜、導電膜、防汚膜、ハードコート膜、下引き膜、バリア膜、電磁波遮蔽膜、赤外線遮蔽膜、紫外線吸収膜、潤滑膜、形状記憶膜、磁気記録膜、発光素子膜、生体適合膜、耐食性膜、触媒膜、ガスセンサ膜、装飾膜等のことである。

【0004】従来、このような高機能性の膜は、塗布に代表される湿式製膜法か、あるいは、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等の真空を用いた乾式製膜法によって、形成されている。

【0005】塗布は、生産性が高い点で有用であるが、

膜を構成する材料を溶媒に溶解あるいは分散した塗布液としなければならないため、当該溶媒が膜中に残存したり、膜厚の均一性を保つことが難しい等、あまり高機能の膜形成には向いているとは言えない。また、塗布後の乾燥工程において、塗布液から蒸発した有機溶剤等の溶媒が環境に負荷を与えるという問題も含んでいる。

【0006】一方、上記真空を用いた乾式製膜法は、高精度の膜が形成出来るため、高機能性の薄膜を形成するには好ましい方法である。しかし、乾式製膜法に用いる真空装置は、被処理基材が大きくなると、装置が非常に大型化し、値段も高額になる他、真空排気にも膨大に時間を費やし、生産性が上げられないというデメリットが大きい。

【0007】上記、塗布による高機能な膜が得にくいデメリット、および、真空装置を用いることによる低生産性のデメリットを克服する方法として、大気圧または大気圧近傍の圧力下で放電し、反応性ガスをプラズマ励起し、基材上に薄膜を形成する方法が特開平11-133205号、特開2000-185362号、特開平11-61406号、特開2000-147209号、同2000-121804号等に記載されている（以下、大気圧プラズマ法とも称する）。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記公報に開示される大気圧プラズマ処理方法で用いられる大気圧プラズマ処理装置の電極は固定電極であるため、常時製膜性のある放電プラズマに晒されているため、時間経過に伴って電極が汚染されていき、この汚染が原因で電極間での放電ギャップの変動が生じてしまい、基材に形成する膜の性質にバラツキを与えてしまうという問題を有している。

【0009】特に大気圧プラズマ法では、その製膜速度の速さから、極短時間で電極が汚染されてしまう。更に近年の大気圧プラズマでは、電極間の間隙を狭くしているため、電極の汚れにより、電極間の詰まりが生じる場合もある。

【0010】本発明はかかる課題に鑑みてなされたものであり、本発明は、電極の汚れを防止し、安定して製膜を行うことができる大気圧プラズマ処理装置、製膜方法、さらに、安定した品質を有する膜を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は下記構成によって達成された。

【0012】(1) 大気圧又は大気圧近傍の圧力下において、対向する電極間に基材を位置させ、さらに反応ガス及び不活性ガスを含有する気体を存在させて高周波電圧を前記電極間に印加することにより放電プラズマを発生させ、前記基材の表面に膜を形成する大気圧プラズマ処理装置において、前記電極の表面の少なくとも一部

に交換可能な被覆物を設けたことを特徴とする大気圧プラズマ処理装置。

【0013】(2) 前記基材を前記対向する電極の一方の電極表面の少なくとも一部を覆うように位置させ、他方の電極表面の少なくとも一部に前記被覆物を設けたことを特徴とする(1)に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【0014】(3) 前記被覆物が耐熱性樹脂であることを特徴とする(1)又は(2)に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【0015】(4) 前記被覆物がポリイミドを含有することを特徴とする(1)～(3)のいずれか1項に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【0016】(5) 前記被覆物がフッ素系樹脂を含有することを特徴とする(1)～(4)のいずれか1項に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【0017】(6) 前記被覆物の厚さが1 μ m～2000 μ mであることを特徴とする(1)～(5)のいずれか1項に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【0018】(7) 前記被覆物を交換する被覆物交換手段を有し、前記被覆物交換手段は、前記被覆物を繰り出す手段と、前記被覆物を巻き取る手段と、を有することを特徴とする(1)～(6)のいずれか1項に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【0019】(8) 前記被覆物と前記電極は粘着剤により接着されており、前記被覆物を剥がして交換することが可能であることを特徴とする(1)～(6)のいずれか1項に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【0020】(9) 前記粘着剤はアクリル系もしくはシリコン系の化合物を含有することを特徴とする(8)に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【0021】(10) (1)～(9)のいずれか1項に記載の大気圧プラズマ処理装置を用いて製造した膜。

【0022】(11) 大気圧又は大気圧近傍の圧力下において、対向する電極間に基材を位置させ、さらに反応ガス及び不活性ガスを含有する気体を存在させて高周波電圧を前記電極間に印加することにより放電プラズマを発生させ、前記基材の表面に膜を形成する製膜方法において、前記対向する電極の電極表面の少なくとも一部に交換可能な被覆物を設けることを特徴とする製膜方法。

【0023】(12) 前記基材を前記対向する電極の一方の電極表面の少なくとも一部を覆うように位置させ、前記交換可能な被覆物を前記対向する電極の他方の電極表面の少なくとも一部を覆うようにすることを特徴とする(11)に記載の製膜方法。

【0024】(13) 前記被覆物が耐熱性樹脂であることを特徴とする(11)又は(12)に記載の製膜方法。

【0025】(14) 前記被覆物がポリイミドを含有

することを特徴とする(11)～(13)のいずれか1項に記載の製膜方法。

【0026】(15) 前記被覆物がフッ素系樹脂を含有することを特徴とする(11)～(14)のいずれか1項に記載の製膜方法。

【0027】(16) 前記被覆物の厚さが $1\mu\text{m}$ ～ $2000\mu\text{m}$ であることを特徴とする(11)～(15)のいずれか1項に記載の製膜方法。

【0028】(17) 前記被覆物を巻き取り方式で交換することを特徴とする(11)～(16)のいずれか1項に記載の製膜方法。

【0029】(18) 前記被覆物と前記電極は粘着剤により接着されており、前記被覆物を剥がして交換することを特徴とする(11)～(16)のいずれか1項に記載の製膜方法。

【0030】(19) 前記粘着剤はアクリル系もしくはシリコン系の化合物を含有することを特徴とする(18)に記載の製膜方法。

【0031】(20) (11)～(19)のいずれか1項に記載の製膜方法を用いて製造した膜。

【0032】以下に本発明を詳細に説明する。本発明者らは、電極の汚れを防止するために対向する電極の表面の少なくとも一部に交換可能な被覆物を設けることで、電極の汚染を防止することを見出した。さらに、被覆物に汚れが付着してきたら被覆物を新しい被覆物に交換することで、安定して製膜を行うことができることを見出した。

【0033】本発明においては、対向する電極で、放電プラズマに晒される部分全てに被覆物を設けることが好ましい。これにより、電極の汚れをほぼ完全に抑えることができる。

【0034】また、対向する電極間に位置する基材が電極表面の一部を覆い隠すような構造で製膜を行う大気圧プラズマ処理装置のような場合は、基材に覆われている電極表面部分には被覆物を設けなくてもよい。

【0035】本発明において大気圧又は大気圧近傍の圧力下とは、 20kPa ～ 110kPa の圧力下である。本発明において、電圧を印加する電極間のさらに好ましい圧力は、 93kPa ～ 104kPa である。

【0036】

【発明の実施の形態】本発明の大気圧プラズマ処理装置及び製膜方法について、以下にその実施の形態を図を用いて説明するが、本発明はこれに限定されない。また、以下の説明には用語等に対する断定的な表現が含まれている場合があるが、本発明の好ましい例を示すものであって、本発明の用語の意義や技術的な範囲を限定するものではない。

【0037】図1は本発明の大気圧プラズマ処理装置の一例を示す断面図である。1は基材である。本発明の大気圧プラズマ処理装置で処理される基材の材質は特に限

定はないが、セルローストリアセテート等のセルロースエステル基体、ポリエステル基体、ポリカーボネート基体、ポリスチレン基体、ポリオレフィン基体、ガラス基体等処理することができる。

【0038】具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートフタレート、セルローストリアセテート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン系、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン系、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリルあるいはポリアリレート等を挙げることができる。これらの素材は単独であるいは適宜混合されて使用することもできる。中でもゼオネックス(日本ゼオン(株)製)、ARTON(日本合成ゴム(株)製)などの市販品を使用することができる。

【0039】2, 3は、電極であり、電極2と電極3は対向して設置されている。電極2, 3は、誘電体を被覆しており、該誘電体は、 Al_2O_3 セラミックスの溶射膜をアルコキシシランで封孔処理したものである。

【0040】本発明の大気圧プラズマ処理装置に用いられる電極は、少なくとも一方の電極が誘電体で被覆されていることが好ましい。電極材料には、銀、白金、ステンレス、アルミニウム、鉄等の金属を用いることができる。ステンレスは加工し易く好ましく用いることができる。誘電体としては、ケイ酸塩系ガラス・ホウ酸塩系ガラス・リン酸塩系ガラス・ゲルマン酸塩系ガラス・亜テルル酸塩ガラス・アルミン酸塩ガラス・バナジン酸塩ガラス等を用いることができる。この中でもホウ酸塩系ガラスが加工し易い。また、気密性の高い高耐熱性のセラミックスを焼結したセラミックスを用いることも好ましい。セラミックスの材質としては例えばアルミナ系、ジルコニア系、窒化珪素系、炭化珪素系のセラミックスが挙げられるが、中でもアルミナ系のセラミックスが好ましく、アルミナ系のセラミックスの中でも特に Al_2O_3 を用いるのが好ましい。アルミナ系のセラミックスの厚みは 1mm 程度が好ましく、体積固有抵抗は $10^8\Omega\cdot\text{cm}$ 以上が好ましい。

【0041】セラミックスは、無機質材料で封孔処理されているのが好ましく、これにより電極の耐久性を向上させることができる。

【0042】封孔処理はセラミックスに封孔剤である金属アルコキシドを主原料とするゾルをセラミックス上に塗布した後に、ゲル化させて硬化させることで、強固な

3次元結合を形成させ均一な構造を有する金属酸化物によって、セラミックスの封孔処理をすることができる。

【0043】また、ゾルゲル反応を促進するためにエネルギー処理を行うことが好ましい。具体的には、ゾルにエネルギー処理をすることによって、金属-酸素-金属の3次元結合を促進することができる。

【0044】エネルギー処理には、プラズマ処理や、200℃以下の加熱処理、UV処理が好ましい。

【0045】電極2, 3には電極内に保温水を流す等、電極2, 3の温度調節を行う手段を有することが好ましい。

【0046】図1に示される大気圧プラズマ処理装置は、電極3上に基材1を配置して大気圧プラズマ処理を行う。電極3は、水平方向に可動であり、往復運動ができる構造となっている。これにより、基材1の表面に均一に放電プラズマを晒すことができ、基材1の表面に均一な膜を形成することができる。

【0047】4は、被覆物である。被覆物は、電極2が汚染されるのを防ぐ目的で設けられている。

【0048】被覆物4は、耐熱性樹脂であることが好ましい。被覆物4は、大気圧プラズマ処理装置の電極を覆う位置に配置される。電極は大気圧プラズマ処理を行っている最中は非常に高温となり、被覆物4はこの高温状態に耐えう必要があるためである。本発明でいう耐熱性樹脂とは、150℃以上の耐熱性を有する樹脂のことをいい、好ましくは200℃以上の耐熱性を有する樹脂のことをいう。

【0049】被覆物4は、ポリイミドを含有することが好ましい。これにより、被覆物4の耐熱性を向上させることができる。

【0050】被覆物4は、フッ素系樹脂を含有することが好ましい。これにより、被覆物4の耐熱性を向上させることができる。

【0051】被覆物4は、厚さが1~2000μmであることが好ましい。この範囲とすることで、プラズマ放電の発生に影響を与えることがなく、大気圧プラズマ処理を安定して行うことができる。

【0052】被覆物4は、裏面に粘着剤が塗られたシール状となっており、電極3に貼り付けた状態で配置されている。このようにすることで、被覆物4が汚染され、大気圧プラズマ処理に影響がでそうになった場合には、被覆物4を剥がし、新しい被覆物4を貼り付けることで安定的に大気圧プラズマ処理を行うことができる。

【0053】このとき、被覆物4に用いられる粘着剤は、電極に接することから150℃以上の耐熱性を有していることが好ましい。

【0054】粘着剤にはアクリル系もしくはシリコン系の化合物を含有することが好ましい。これにより、粘着剤の耐熱性を向上させることができる。

【0055】本発明で用いられる被覆物4としては、ス

コッチカプトンテープ5412、5413、5451、5453、5480、5490、5491（住友スリーエム社製）、ポリイミドテープ（日東電工社製）、ポリイミドテープ（中興化成社製）、ポリイミドテープ（パーマセル社製）、PEFEテープ（中興化成社製）等の市販のテープを好ましく用いることができる。

【0056】本発明においては、被覆物は電極の放電プラズマによる汚れを防ぐために設けられているものであり、被覆物が汚れた場合には被覆物を交換することで、大気圧プラズマ処理を継続して安定に行うことができるようにするものである。従って、被覆物は、交換作業が容易となる構造であることが好ましい。図1に記載の大気圧プラズマ処理装置では、被覆物4をシール状とし、電極2に貼り付けたり、剥がしたりできる構造とすることで、交換作業を容易としている。被覆物の交換作業は、手動であっても、自動であってもよく、被覆物の汚染の進行状況や、大気圧プラズマ処理装置の構造等を考慮して適宜選択するのが好ましい。

【0057】5は電極2, 3間に100Hz~150MHzの高周波電圧を印加するための高周波電源である。6はアースであり、電極3はアース6に接地している。高周波電源5は、放電出力が1W/cm²~50W/cm²であることが好ましく、これにより、より放電プラズマのプラズマ密度を上げることができる。

【0058】図1に示される大気圧プラズマ処理装置は、電極2, 3間には、反応ガス及び不活性ガスを含有する気体を存在させた状態で、電極2, 3間に高周波電圧を印加する。

【0059】本発明に用いられる反応ガスとして、好ましくは、有機フッ素化合物、金属化合物を好ましく挙げることが出来る。有機フッ素化合物を用いることにより反射防止層等に有用な低屈折率層や防汚層を形成することができる。金属化合物では、低屈折率層、中屈折率層、高屈折率層、ガスバリア層、帯電防止層更に透明導電層を形成することができる。

【0060】有機フッ素化合物としては、フッ化炭素やフッ化炭化水素等のガスが好ましく、例えば、フッ化メタン、フッ化エタン、テトラフルオロメタン、ヘキサフルオロエタン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチレン、1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、ヘキサフルオロプロペン、6-フッ化アロピレン等のフッ化炭素化合物；1, 1-ジフルオロエチレン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロプロパン等のフッ化炭化水素化合物；ジフルオロジクロロメタン、トリフルオロクロロメタン等のフッ化塩化炭化水素化合物；1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-アロパノール、1, 3-ジフルオロ-2-アロパノール、パーフルオロブタノール等のフッ化アルコール；ビニルトリフルオロアセテート、1, 1, 1-トリフルオロエチルトリフルオロ

アセート等のフッ化カルボン酸エステル；アセチルフルオリド、ヘキサフルオロアセトン、1, 1, 1-トリフルオロアセトン等のフッ化ケトン等を挙げることが出来るが、これらに限定されない。

【0061】有機フッ素化合物がプラズマ放電処理によって、腐食性ガスあるいは有害ガスが発生しないような化合物を選ぶのが好ましいが、それらが発生しない条件を選ぶことも出来る。有機フッ素化合物を本発明に有用な反応性ガスとして使用する場合、常温常圧で有機フッ素化合物が気体であることが目的を遂行するのに最も適切な反応性ガス成分としてそのまま使用でき好ましい。これに対して常温常圧で液体または固体の有機フッ素化合物の場合には、加熱や減圧等の気化装置などの手段により気化して使用すればよく、また適切な有機溶媒に溶解して噴霧あるいは蒸発させて用いてもよい。

【0062】金属化合物としては、Al、As、Au、B、Bi、Ca、Cd、Cr、Co、Cu、Fe、Ga、Ge、Hg、In、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、Pb、Pt、Rh、Sb、Se、Si、Sn、Ti、V、W、Y、ZnまたはZr等の金属化合物または有機金属化合物を挙げることができ、Al、Ge、In、Sb、Si、Sn、Ti、W、ZnまたはZrが金属化合物として好ましく用いられるが、特に、珪素化合物、チタン化合物、錫化合物、亜鉛化合物、インジウム化合物、アルミ化合物、銅化合物、銀化合物が好ましい。

【0063】これらのうち珪素化合物としては、例えば、ジメチルシラン、テトラメチルシラン、テトラエチルシラン等のアルキルシラン；テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等の珪素アルコキシド等の有機珪素化合物；モノシラン、ジシラン等の珪素水素化合物；ジクロロシラン、トリクロロシラン、テトラクロロシラン等のハロゲン化珪素化合物；その他オルガノシラン等を挙げることが出来、何れも好ましく用いることが出来る。また、これらは適宜組み合わせ用いることが出来る。上記の有機珪素化合物は、取り扱い上の観点から珪素アルコキシド、アルキルシラン、有機珪素水素化合物が好ましく、腐食性、有害ガスの発生がなく、工程上の汚れなども少ないことから、特に有機珪素化合物として珪素アルコキシドが好ましい。

【0064】チタン化合物、錫化合物、亜鉛化合物、インジウム化合物、アルミ化合物、銅化合物、銀化合物としては、有機金属化合物、ハロゲン化金属化合物、金属水素化合物、金属アルコキシド化合物が好ましい。有機金属化合物の有機成分としてはアルキル基、アルコキシド基、アミノ基が好ましく、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラジメチルアミノチタン等を好ましく挙げることが出

来る。有機チタン化合物、有機錫化合物、有機亜鉛化合物、有機インジウム化合物、有機アルミ化合物、有機銅化合物、有機銀化合物は、中屈折率層や高屈折率層を形成するのに非常に有用である。ハロゲン化金属化合物としては、二塩化チタン、三塩化チタン、四塩化チタン等を挙げることができ、更に金属水素化合物としては、モノチタン、ジチタン等を挙げることができる。本発明においては、チタン系の有機金属化合物を好ましく用いることができる。

【0065】本発明において、気体中に占める反応ガスの割合は、0.01体積%～10体積%であることが好ましいが、更に好ましくは、0.1体積%～5体積%である。

【0066】不活性ガスとしては、He、Ar等の希ガスが好ましく用いられるが、HeとArを混合した希ガスも好ましく、気体中に占める不活性ガスの割合は、90体積%～99.9体積%であることが好ましい。大気圧プラズマを効率よく発生させるという点から不活性ガス中のArガス成分を多くするのも好ましいが、コスト的な観点からもArガス成分を90体積%～99.9体積%を用いるのが好ましい。

【0067】なお、不活性ガスには水素ガスや酸素ガスを不活性ガスに対して0.1体積%～10体積%混合させて使用してもよく、このように補助的に使用することにより薄膜の硬度を著しく向上させることが出来る。

【0068】本実施の形態で説明する大気圧プラズマ処理装置では、気体を励起する手段としてプラズマ放電を用いているが、気体を励起する手段としては、プラズマ放電の他に、電子線照射、放射線照射、UV照射、火炎放射等の手段がある。

【0069】次に図1に示した大気圧プラズマ処理装置を用いた大気圧プラズマ処理方法を説明する。

【0070】電極3上に基材1を配置する。配置した基材1は電極3の表面を覆うように配置される。

【0071】電極2、3間には、反応ガス及び不活性ガスを含有する気体を存在させておく。電極2、3間に存在する気体には、大気圧又は大気圧近傍の圧力下で高周波電源5にて100Hz～150MHzの高周波電圧が印加され、放電プラズマを発生させ、この放電プラズマによって基材1の表面に製膜を行う。電極3はプラズマ処理の最中は水平方向に往復移動を繰り返し、基材1に形成される膜を均一なものとする。基材1に膜を形成した後は、次の基材1を電極3上に配置し、同様に基材1上に膜を形成していく。いくつかの基材に膜を形成すると、電極2を覆っている被覆物4が放電プラズマにより汚染されてくる。被覆物4の汚染の影響により、基材1への製膜に影響がでる状態と判断された場合は、被覆物4を剥がし、新しい被覆物4を貼り付け、基材1の製膜を安定に行えるようにする。

【0072】図2は、本発明の大気圧プラズマ処理装置

他の例を示す断面図である。尚、図2の説明においては、前述の図の説明で説明された符号と同じ符号のものの説明及びそれに関連する説明について省略されている場合があるが、特に説明がない限りは前述の図の説明と同じである。

【0073】図2に示される大気圧プラズマ処理装置は、図1に示される大気圧プラズマ処理装置と、被覆物4の交換方法の点で異なる。

【0074】4aは、被覆物4を繰り出す被覆物繰り出し手段である。4bは被覆物4を巻き取る被覆物巻き取り手段である。

【0075】図2に示される大気圧プラズマ処理装置の電極2は、被覆物4によって覆われており、これにより大気圧プラズマ処理による電極2に汚れが付着するのを防ぐ。

【0076】次に図2に示した大気圧プラズマ処理装置を用いた大気圧プラズマ処理方法を説明する。

【0077】電極3上に基材1を配置する。配置した基材1は電極3の表面を覆うように配置される。

【0078】電極2、3間には、反応ガス及び不活性ガスを含有する気体を存在させておく。電極2、3間に存在する気体には、大気圧又は大気圧近傍の圧力下で高周波電源5にて100Hz～150MHzの高周波電圧が印加され、放電プラズマを発生させ、この放電プラズマによって基材1の表面に製膜を行う。電極3はプラズマ処理の最中は水平方向に往復移動を繰り返し、基材1に形成される膜を均一なものとする。基材1に膜を形成した後は、次の基材1を電極3上に配置し、同様に基材1上に膜を形成していく。いくつかの基材に膜を形成すると、電極2を覆っている被覆物4が放電プラズマにより汚染されてくる。被覆物4の汚染の影響により、基材1への製膜に影響がでる状態と判断された場合は、被覆物繰り出し手段4aにより新しい被覆物4を繰り出し、さらに被覆物巻き取り手段4bにより、汚染された被覆物4を巻き取るようにして被覆物4の交換を行い、基材1の製膜を安定に行えるようにする。

【0079】図3は本発明の大気圧プラズマ処理装置の他の例を示す断面図である。図3において、基材1を巻回して搬送回転するロール型の電極2aに対して複数の角柱状の固定型の電極3aを対向させたものである。電極2a、3aには、図1、2の大気圧プラズマ処理装置の電極で用いられる金属、誘電体等を用いることができる。

【0080】図3に示す大気圧プラズマ処理装置は、フィルム状の基材の表面に製膜を行うような場合に、連続して製膜処理を行うことができる装置である。

【0081】角柱状の固定型の電極3aそれぞれは、被覆物4で覆われている。被覆物4は、裏面に接着剤を有し、電極3aそれぞれに貼り付けられている。被覆物4は電極3aの表面部全てを覆うように貼り付けている

が、電極3aの裏面部や側面部は、電極汚れが比較的起こりにくい部分であるので、状況に応じて電極3aの正面部分のみに被覆物4を設けるようにしてもよい。

【0082】次に図3に示した大気圧プラズマ処理装置を用いた大気圧プラズマ処理方法を説明する。

【0083】電極2a上に基材1をロール面に送るよう配置する。配置した基材1は電極2aの表面を覆うように配置される。

【0084】電極2a、3a間には、反応ガス及び不活性ガスを含有する気体を存在させておく。電極2a、3a間に存在する気体には、大気圧又は大気圧近傍の圧力下で高周波電源5にて100Hz～150MHzの高周波電圧が印加され、放電プラズマを発生させ、この放電プラズマによって基材1の表面に製膜を行う。基材1は、電極2a上を搬送され、基材1の表面を連続的に製膜する。基材1に連続的に製膜を行っていくと、電極2aを覆っている被覆物4が放電プラズマにより汚染されてくる。被覆物4の汚染の影響により、基材1への製膜に影響がでる状態と判断された場合は、被覆物4を剥がし、新しい被覆物4を貼り付け、基材1の製膜を安定に行えるようにする。

【0085】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0086】実施例1 製膜処理

実施例1-1

図1に示す大気圧プラズマ処理装置を用いて、実験を行った。

【0087】図1の電極2、3は電極にステンレスSU S316を用い、さらに、電極の表面にアルミナセラミックを1mmになるまで溶射被覆させた後、アルコキシランモノマーを有機溶媒に溶解させた塗布液をアルミナセラミック被膜に塗布し、乾燥させた後に、150℃で加熱し封孔処理を行って誘電体を形成した。電極2、3の誘電体を被覆していない部分に高周波電源5の接続やアース6の接地を行った。さらに電極2、3内には保温水を循環できるようにした。

【0088】さらに、電極2には、被覆物4として厚さ80μmのポリイミドテープ（住友スリーエム社製、スコッチカプトンテープ5413、80μm）を貼り付けた。

【0089】電極2、3間に導入する反応ガス、不活性ガスには、ガスA、ガスBを用いた。

【0090】ガスA：アルゴンガス98、5%、水素ガス1、5%

ガスB：テトラエトキシシラン0、3%、アルゴンガス99、7%（エステック社製気化器によりアルゴンガス中にテトラエトキシシランを気化）

ガスA、Bは2：1の割合で供給した。

【0091】高周波電源5にはパール工業製高周波電源

を用いて連続周波数を2MHzに設定し、電極2、3間に10W/cm²の放電出力を印加した。電極2、3間の距離は3mmに設定した。

【0092】基材1として、厚み2mmのガラス基材を用い、電極3の表面が覆われるように配置し、製膜を施した。膜の厚さが100nmとなった時点で製膜を完了した。

【0093】計20個の基材に製膜を施した段階で、ポリイミドテープを新しいポリイミドテープに貼り替えて製膜処理を続け、計100個の基材の製膜を施した。

【0094】実施例1-2

実施例1-1において、電極2をポリイミドテープで覆わなかった以外は実施例1-1と同様にして、計100個の基材に製膜を施した。

【0095】実施例1-3

実施例1-1において、電極2に貼り付ける被覆物4をビニールテープ（テラオカ社製 アンカーブランド）に変更した以外は実施例1-1と同様にして、計100個の基材に製膜を施した。

【0096】実施例1-4

実施例1-1において、電極2に貼り付ける被覆物4をポリイミドテープを5枚重ねたものとした以外は実施例1-1と同様にして、計100個の基材に製膜を施した。

【0097】実施例2 評価

実施例1-1～1-4で用いた100個の基材に製膜を施した後の大気圧プラズマ処理装置それぞれの電極2、3の汚れ具合と、各実施例で製膜を施した基材100個の製膜状況を下記の分類で評価した。結果を表1に示す。

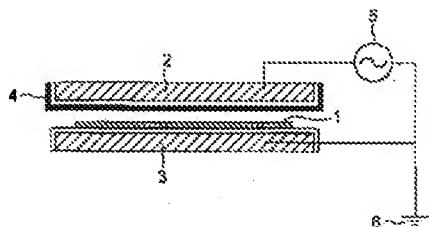
◎：基材95～100個について製膜が均一で正確に製膜が行われている

○：基材80～94個について製膜が均一で正確に製膜が行われている

×：製膜が均一で正確に製膜が行われている基材が79個以下

【0098】

【図1】



【表1】

実施例	電極汚れ	基材の製膜評価
1-1	電極の直接汚れなし	◎
1-2	電極2の汚れあり	×
1-3	電極の直接汚れなし	○
1-4	電極の直接汚れなし	○

【0099】表1の結果より、実施例1-1、1-3、1-4で製膜を行った装置は、電極汚れが発生しなかった。これは、電極に被覆物4を設けているためである。さらに、実施例1-1で製膜を行った基材は、基材に形成される膜が特に均一で正確であることが分かった。これは、実施例1-1で用いた被覆物が、電極間の放電に大きく影響を与えない範囲の厚さであり、さらに放電の熱により劣化を起こさない材質であったため、正確にプラズマ処理が行われたためであると考えられる。

【0100】

【発明の効果】本発明により、電極の汚れを防止し、安定して製膜を行うことができる大気圧プラズマ処理装置、製膜方法、さらに、安定した品質を有する膜を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の大気圧プラズマ処理装置の一例を示す断面図である。

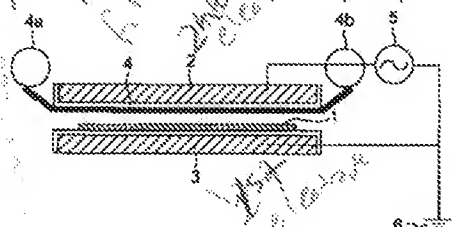
【図2】本発明の大気圧プラズマ処理装置の他の例を示す断面図である。

【図3】本発明の大気圧プラズマ処理装置の他の例を示す断面図である

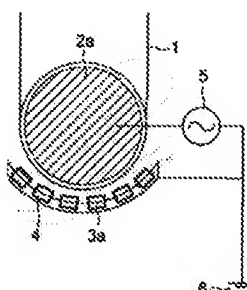
【符号の説明】

- 1 基材
- 2、3、2a、3a 電極
- 4 被覆物
- 4a 被覆物繰り出し手段
- 4b 被覆物巻き取り手段
- 5 高周波電源
- 6 アース

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマード(参考)
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	
// C 0 8 L 101:00		C 0 8 L 101:00	
(72)発明者 水野 航		(72)発明者 戸田 義朗	
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会		東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会	
社内		社内	
(72)発明者 近藤 慶和		Fチーム(参考) 4F073 AA12 BA07 BA08 BA14 BA18	
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会		BA24 BB01 BB09 CA06 CA07	
社内		CA65 CA70	
		4K030 FA03 JA09 KA14 KA30 KA47	
		5F045 AA08 AB02 AC09 AC16 BE14	
		EH04 EH08 EH13 EH14	